

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-208816

(43) 公開日 平成5年(1993)8月20日

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

府内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 1 F 17/00

A 9040-4G

B 0 1 J 23/10

A 8017-4G

審査請求 未請求 請求項の数2(全4頁)

(21) 出願番号

特願平4-37261

(71) 出願人 000183303

住友金属鉱山株式会社

東京都港区新橋5丁目11番3号

(22) 出願日

平成4年(1992)1月28日

(72) 発明者 中村 良

千葉県市川市南大野2-8-13

(74) 代理人 弁理士 中村 勝成 (外1名)

(54) 【発明の名称】 水酸化セリウム及び酸化セリウムの製造方法

(57) 【要約】

【目的】 最終的に得られた酸化セリウムの結晶子径が小さく、従来よりも酸素吸収能の大きく、担体へ分散性よく担持できる触媒を得ることのできる水酸化セリウムおよび酸化セリウムの製造方法を提供する。

【構成】 硫酸第二セリウム水溶液にアルカリを加えて加水分解により水酸化セリウムを沈澱させる際、硫酸第二セリウム水溶液にアルカリ水溶液を滴下し一旦生成した水酸化セリウムが硫酸第二セリウム水溶液に再溶解するまでアルカリ水溶液の滴下を一時中止し、完全に再溶解させた後再びアルカリ水溶液の添加をする操作を行い、生成した水酸化セリウムが再溶解しない状態の反応液のpHが2.0以下で水酸化セリウムを析出せしめる反応を終了し、析出した水酸化セリウムを洗浄、乾燥、焼成する酸化セリウムの製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 硫酸第二セリウム水溶液にアルカリを加えて加水分解により水酸化セリウムを沈澱させる際、硫酸第二セリウム水溶液にアルカリ水溶液を滴下し一旦生成した水酸化セリウムが硫酸第二セリウム水溶液に再溶解するまでアルカリ水溶液の滴下を一時中止し、完全に再溶解させた後再びアルカリ水溶液の添加をする操作を行い、生成した水酸化セリウムが再溶解しない状態の反応液のpHが2.0以下で水酸化セリウムを析出せしめる反応を終了することを特徴とする水酸化セリウムの製造方法。

【請求項2】 硫酸第二セリウム水溶液にアルカリを加えて加水分解により水酸化セリウムを沈澱させる際、硫酸第二セリウム水溶液にアルカリ水溶液を滴下し一旦生成した水酸化セリウムが硫酸第二セリウム水溶液に再溶解するまでアルカリ水溶液の滴下を一時中止し、完全に再溶解させた後再びアルカリ水溶液の添加をする操作を行い、生成した水酸化セリウムが再溶解しない状態の反応液のpHが2.0以下で水酸化セリウムを析出せしめる反応を終了し、析出した水酸化セリウムを洗浄、乾燥、焼成する酸化セリウムの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、排ガス、特に自動車の排ガスの浄化触媒に助触媒として用いられる水酸化セリウム及び酸化セリウムに関する。

## 【0002】

【従来の技術】 排ガス中のCO、HC、NO<sub>x</sub>の3成分を同時に浄化するために、Pt、Pd、Rhなどの触媒金属が用いられている。これら触媒の性能を助長するために従来はNiが添加されていたが、最近ではNiよりもCeO<sub>2</sub>がよい性能が得られると「触媒」1989年第31巻566~571ページに報告されている。触媒上のCeO<sub>2</sub>は酸素貯蔵効果、水性ガスシフト反応促進効果、貴金属の分散性向上効果、担体の高温耐熱性向上効果を有するとされている。

【0003】 この報告によれば、触媒上のCeO<sub>2</sub>の結晶化は温度の上昇にほぼ比例して進行し、O<sub>2</sub>吸着量は800°Cを超えると急激に低下する。このCeO<sub>2</sub>の結晶子径の成長を抑えるためにBaとZrを添加した高温耐熱用触媒も既に市販されている。浄化性能に大きな関係を持つのはO<sub>2</sub>吸着量である。O<sub>2</sub>吸着量はCeO<sub>2</sub>の結晶子径が小さいほど大きくなる。従って、焼成された担体のアルミナ中におけるCeO<sub>2</sub>の結晶子径が小さいと、その担体に白金族金属を担持させた触媒は、触媒としての性能の向上したものとなる。

【0004】 触媒担体への酸化セリウムの担持は、セリウム塩の水溶液や、水酸化セリウムをアルミナ等の触媒担体に付着させ、乾燥焼成するか、あるいはセリウム塩の水溶液と担体とを混合し、この混合物にアルカリを添

加して、担体上に水酸化セリウムを析出せしめ、これを乾燥焼成する方法、更にアルミナ粉末と酸化セリウム粉末とのスラリーを多孔質担体に付着せしめる方法などにより行われている。セリウム塩の水溶液にアルカリを添加し水酸化セリウムとする場合には、特開昭56-147634号公報、特開昭57-56041号公報、特開昭57-119835号公報に示されているように、一般に三価の水溶性セリウム塩を用い、アルカリでpH8~11にして水酸化セリウムを生成せしめている。

## 10 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、このような用途に用いて最終的に得られた酸化セリウムの結晶子径が小さく、従来よりも酸素吸蔵能の大きく、担体へ分散性よく担持できる触媒を得ることのできる水酸化セリウムおよび酸化セリウムの製造方法を提供することを課題とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は上記の課題を解決するため、硫酸第二セリウム水溶液にアルカリ水溶液を加えて加水分解により水酸化セリウムを沈澱させる際、硫酸第二セリウム水溶液にアルカリ水溶液を滴下し一旦生成した水酸化セリウムが硫酸第二セリウム水溶液に再溶解するまでアルカリ水溶液の滴下を一時中止し、完全に再溶解させた後再びアルカリ水溶液の添加をする操作を行い、生成した水酸化セリウムが再溶解しない状態の反応液のpHが2.0以下で水酸化セリウムを析出せしめる反応を終了して水酸化セリウムを得ること、及びこれを洗浄、乾燥、焼成して酸化セリウムとすることにある。

20 30 【0007】 本発明に用いる硫酸第二セリウムとしては、一般にCe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>・4H<sub>2</sub>Oが用いられる。アルカリとしては、一般にアルカリとして使用されている水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、アンモニア水を用いることができる。

【0008】 セリウム塩の水溶液としては10~500mmol/l、一般的には50~200mmol/l程度の濃度が用いられ、これより薄いと生産性が悪くなり、これより濃いときは、反応の際のpHの調節が困難となる。アルカリ水溶液としては10~2000mmol/l、セリウム塩水溶液濃度の1~1000倍程度、通常1~10倍程度である。

## 【0009】

【作用】 本発明製造方法においては、用意したセリウム塩水溶液にアルカリ水溶液を滴下して、液温20~80°C、通常20~40°Cで、液を激しく攪拌しながら加水分解反応を行わせるのであるが、この時、セリウム塩水溶液にアルカリ水溶液を滴下すると、反応液中に微細な水酸化セリウムの結晶が生成する。結晶の生成した反応液に続けてアルカリを添加すると、生成した水酸化セリ

50

ウムが反応液中で均一に分散しないので、生成する水酸化セリウムの粒度が不均一となり水酸化セリウムの結晶粒が大きくなり、結局得られた水酸化セリウムを焼成して得た酸性セリウムも結晶子径の小さいものが得られなくなる。これを避けるためにアルカリ水溶液を滴下し一旦生成した水酸化セリウムが硫酸第二セリウム水溶液に再溶解するまでアルカリ水溶液の滴下を一時中止し、完全に再溶解した後アルカリ水溶液を添加する操作を行うものである。

【0010】この加水分解反応は、反応液のpHをpH計で監視しながら行う。例えば、硫酸第一セリウム水溶液のpHは反応開始時には1.0で、アルカリ水溶液を添加して行くとpHは上昇するが、加えたアルカリ量に対してその上昇の仕方は一定せず、初めのうちは遅く、一旦水酸化セリウム結晶が反応液中で安定に存在する中和点に達すると、pHが急上昇するようになる。このためアルカリの添加を徐々に行わないと、反応液のpHをpH計で監視しながら行っても、pHを急上昇させてしまう。アルカリの添加速度はセリウム塩水溶液中のセリウム塩 $1\text{mmol}$ に対して毎分 $0.1\text{mmol}$ 以下、好みは $0.01\text{mmol}$ 前後とするのがよい。

【0011】硫酸セリウム水溶液を加水分解して水酸化セリウムが安定に存在するようになるpHは1.4であるが、このように出来るだけ低いpHで水酸化セリウムを安定に存在せしめ、そこで反応を中止することにより、これから得られる酸化セリウムの結晶子径を最も小さくできるようにしたものである。三価のセリウム塩を使用する従来法と異なり、このように低いpH領域で水酸化セリウムを生成できる理由は、明らかではないが、四価のセリウム塩を出発物質として使用することによるものと考えられる。

【0012】本発明で、加水分解時のpHの最高値を2.0とするのは、pHが2.0を超えて反応を終了すると、最終的に得られた酸化セリウムの結晶子径が大きくなり、酸素吸収能が低下するからである。その理由は、pHが2.0を超えると、生成する水酸化セリウムに配位する水和イオンの数が増加することによると考えられる。

【0013】得られた水酸化セリウムの沈殿は、遠心濾過あるいは吸引濾過などの方法により反応母液と分離される。この操作は、反応物を周囲温度の10~25℃に冷却する前又は後でもよい。母液と分離した水酸化セリウムは5~90℃の蒸留水やイオン交換水で数回洗浄して水酸化セリウムに付着している酸性陰イオンを除去し、大気中あるいは $10^{-2}\sim 100\text{mmHg}$ 程度の減圧下で乾燥し、90~200℃の温度で10~48時間乾燥し、更に300~500℃で2~12時間焼成して酸化セリウムとされる。

【0014】本発明において、酸化セリウムの結晶子径Lは、X線回折図における(331)面の線幅からシエ

ラーの式を用いて以下のように計算して求めたものである。

$$L = K \lambda / \beta \cdot \cos \theta$$

但し  $K = 0.9$  : Sherrer 定数

$\lambda (\text{\AA})$  :  $K\alpha$  1線の波長  $1.54\text{\AA}$

$\beta (\text{rad})$  : ピークの線幅(半値幅)

$\theta$  : 入射角

【0015】また、酸化セリウムの酸素吸収能の評価は、Journal of Catalysis., vol.86, p.254(1984)に記載されている方法に習って酸化セリウム $0.05\text{g}$ に対して以下のように行った。

1)ヘリウム気流( $100\text{ml/min}$ )中 $500^\circ\text{C}$ で30分の前処理をする。

2)ヘリウム気流 $400^\circ\text{C}$ 及び $500^\circ\text{C}$ に設定。

3)次に $1\%O_2/He$ の気流を10秒間(2.5ml)流し、次の4分50秒間Heを流すサイクルを、導入した $O_2$ が消費されなくなるまで(酸化セリウムがそれ以上 $O_2$ を吸収しなくなるまで)繰り返す。

【0016】4)  $1\%CO/He$ の気流を10秒間(5.0ml)流し、次の4分50秒間Heを流す操作を繰り返し、COが消費されなくなった(酸化セリウムがそれ以上COを吸収しなくなった)時点で止める。

5)次に、 $1\%O_2/He$ の気流を10秒間(2.5ml)流し、次の4分50秒間Heを流す操作を繰り返し、 $O_2$ が消費されなくなった時点で止め、この時の全 $O_2$ 消費量(積算値モル)を酸化セリウムのモル量で割ってOSCC(OxygenStorage Capacity Cumulative)を計算する。

【0017】

#### 【実施例】

##### 実施例1

$100\text{mmol}/1$ 濃度のCe( $SO_4$ )<sub>2</sub>水溶液 $1\text{l}$ を $25^\circ\text{C}$ に保ち、この液を激しく攪拌しながら、ピュレットから $1\text{mol}/1$ 濃度の水酸化ナトリウム水溶液を $1.0\text{ml}/\text{min}$ の滴下速度で滴下した。水酸化ナトリウム水溶液を約 $40\text{ml}$ 滴下した時点で白色微結晶の水酸化セリウムの生成が認められた。この時点で水酸化ナトリウム水溶液の滴下を一時中止し、攪拌を続けたところやがて結晶は完全に溶解して消失した。再び水酸化ナトリウム水溶液の滴下を開始し、水酸化ナトリウム水溶液 $180\text{ml}$ を滴下した時点で生成した白色微結晶は溶解しなくなった。この時のpHは1.4であったが、更に水酸化ナトリウム水溶液の滴下を続け水酸化ナトリウム水溶液 $200\text{ml}$ を添加した時点で反応を終了した。このときのpHは1.5であった。

【0018】得られた黄色の沈殿物を濾別し、これを $80^\circ\text{C}$ のイオン交換水 $100\text{ml}$ 中に分散させて5分間攪拌分散し濾過する操作を3回繰り返した後、 $120^\circ\text{C}$ で12時間乾燥し、更に空気中で $900^\circ\text{C}$ で3時間焼成して酸化セリウム粉末を得た。この酸化セリウム粉末の結

5

晶子径は、上記のX線回折図の結果からの計算で400Åであった。前記の酸化セリウムの酸素吸蔵能の評価法に従って試験を行った結果、OSCCは400℃で1.3mmol-O<sub>2</sub>/mol-CeO<sub>2</sub>、500℃で5.7mmol-O<sub>2</sub>/mol-CeO<sub>2</sub>であった。

#### 【0019】実施例2

実施例1において、反応終了時点でのpHを1.9とした以外は実施例1と同様にして酸化セリウム粉末を得た。この酸化セリウム粉末の結晶子径を実施例1と同様に計算して求めた結果410Åであった。また、前記の酸化セリウムの酸素吸蔵能の評価法に従って試験を行った結果、OSCCは400℃で1.4mmol-O<sub>2</sub>/mol-CeO<sub>2</sub>、500℃で5.2mmol-O<sub>2</sub>/mol-CeO<sub>2</sub>であった。

#### 【0020】比較例1

実施例1において、反応終了時点でのpHを2.1とした以外は実施例1と同様にして酸化セリウム粉末を得た。この酸化セリウム粉末の結晶子径を実施例1と同様に計算して求めた結果470Åであった。また、前記の酸化セリウムの酸素吸蔵能の評価法に従って試験を行った結果、OSCCは400℃で1.1mmol-O<sub>2</sub>/mol-CeO<sub>2</sub>、500℃で3.9mmol-O<sub>2</sub>/mol-CeO<sub>2</sub>であった。

#### 【0021】比較例2

実施例1において、セリウム塩としてCe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>・4H<sub>2</sub>Oを用い、最終pHを8.1とした以外は実施例1と同様にして酸化セリウム粉末を得た。この酸化セリウム粉末の結晶子径を実施例1と同様に計算して求めた結果530Åであった。また、前記の酸化セリウムのCO

6

酸素吸蔵能の評価法に従って試験を行った結果、OSCCは400℃で1.0mmol-O<sub>2</sub>/mol-CeO<sub>2</sub>、500℃で2.4mmol-O<sub>2</sub>/mol-CeO<sub>2</sub>であった。

#### 【0022】比較例3

実施例1において、セリウム塩として三価のCe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>・8H<sub>2</sub>Oを用いた以外は実施例1と同様にして酸化セリウム粉末を得た。この酸化セリウム粉末の結晶子径を実施例1と同様に計算して求めた結果500Åであった。また、前記の酸化セリウムの酸素吸蔵能の評価法に従って試験を行った結果、OSCCは400℃で1.0mmol-O<sub>2</sub>/mol-CeO<sub>2</sub>、500℃で2.7mmol-O<sub>2</sub>/mol-CeO<sub>2</sub>であった。

#### 【0023】比較例4

硫酸第二セリウム4水和物を300℃で加熱分解し、更に900℃で3時間焼成して酸化セリウムを得た。この酸化セリウム粉末の結晶子径は、上記のX線回折図の結果からの計算で700Åであった。前記の酸化セリウムの酸素吸蔵能の評価法に従って試験を行った結果、OSCCは400℃で0.4mmol-O<sub>2</sub>/mol-CeO<sub>2</sub>、500℃で1.6mmol-O<sub>2</sub>/mol-CeO<sub>2</sub>であった。

#### 【0024】

**【発明の効果】**本発明によれば、最終的に得られた酸化セリウムの結晶子径が小さく、従来よりも酸素吸蔵能の大きく、担体へ分散性よく担持できる触媒を得ることのできる水酸化セリウムおよび酸化セリウムの製造方法を提供することができる。